

II. TINJAUAN PUSTAKA

Dalam tinjauan pustaka ini akan diuraikan mengenai hal-hal yang berhubungan dengan kerak, proses pembentukan kerak, pencegahan dan jenis-jenis analisis, antara lain:

A. Proses Pengendapan Senyawa Anorganik Pada Peralatan Industri

Proses pengendapan senyawa-senyawa anorganik biasa terjadi pada peralatan-peralatan industri yang melibatkan air garam seperti industri minyak dan gas, proses desalinasi dan ketel serta industri kimia. Hal ini disebabkan karena terdapatnya unsur-unsur anorganik pembentuk kerak seperti logam kalsium dalam jumlah yang melebihi kelarutannya pada keadaan kesetimbangan.

Terakumulasinya endapan-endapan dari senyawa anorganik tersebut dapat menimbulkan masalah seperti kerak (Weijnen *et al.*, 1983 ; Maley, 1999).

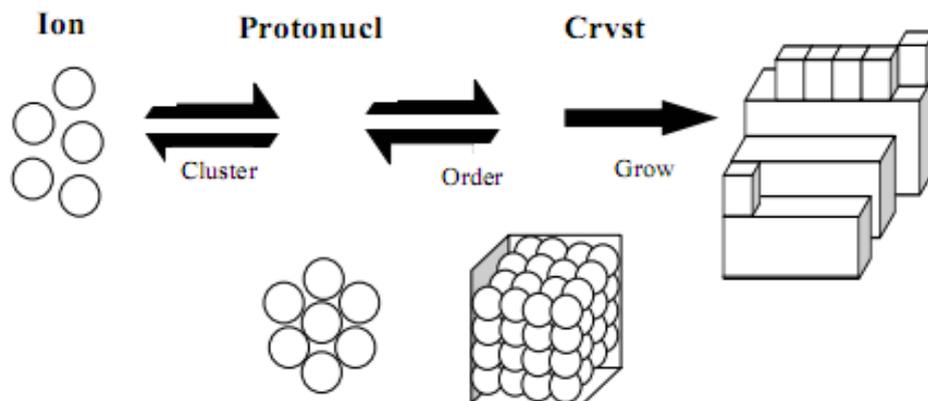
B. Kristalisasi

Kristalisasi merupakan peristiwa pembentukan partikel-partikel zat padat dalam suatu fase homogen. Kristalisasi dari larutan dapat terjadi jika padatan terlarut dalam keadaan berlebih (di luar kesetimbangan), maka sistem akan mencapai kesetimbangan dengan cara mengkristalkan padatan terlarut (Dewi dan Ali, 2003).

Kristalisasi senyawa dalam larutan langsung pada permukaan transfer panas dimana kerak terbentuk memerlukan tiga faktor simultan yaitu konsentrasi lewat jenuh (*supersaturation*), nukleasi (terbentuknya inti kristal) dan waktu kontak yang memadai. Pada saat terjadi penguapan, kondisi jenuh (*saturation*) dan kondisi lewat jenuh (*supersaturation*) dicapai secara simultan melalui pemekatan larutan dan penurunan daya larut setimbang saat kenaikan suhu menjadi suhu penguapan. Dalam keadaan larutan lewat jenuh beberapa molekul akan bergabung membentuk inti kristal. Inti kristal ini akan terlarut bila ukurannya lebih kecil dari ukuran partikel kritis (inti kritis), sementara itu kristal-kristal akan berkembang bila ukurannya lebih besar dari partikel kritis. Apabila ukuran inti kristal menjadi lebih besar dari inti kritis, maka akan terjadi pertumbuhan kristal.

Laju pertumbuhan kristal ditentukan oleh laju difusi zat terlarut pada permukaan kristal dan laju pengendapan zat terlarut pada kristal tersebut. Daya dorong difusi zat-zat terlarut adalah perbedaan antara konsentrasi zat-zat terlarut pada permukaan kristal dan pada larutan. Kristal-kristal yang telah terbentuk mempunyai muatan ion lebih rendah dan cenderung untuk menggumpal sehingga terbentuklah kerak (Lestari, 2008; Hasson and Semiat, 2005).

Proses pembentukankristalisasi ditunjukkan pada gambar berikut:



Gambar 1. Tahapan kristalisasi (Zeihet *et al.*, 2003).

C. Kerak

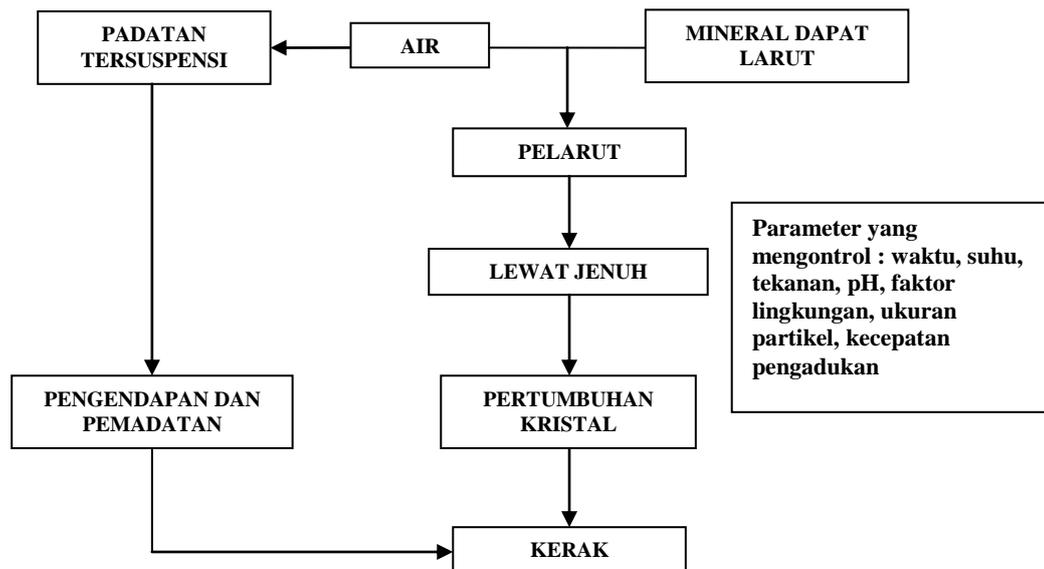
Kerak didefinisikan sebagai suatu deposit dari senyawa-senyawa anorganik yang terendapkan dan membentuk timbunan kristal pada permukaan suatu substansi (Kemmer, 1979). Kerak terbentuk karena tercapainya keadaan larutan lewat jenuh. Kerak juga dapat terbentuk karena campuran air yang digunakan tidak sesuai. Campuran air tersebut tidak sesuai jika air berinteraksi secara kimia dan mineralnya mengendap jika dicampurkan. Contoh tipe air yang tidak sesuai adalah air laut dengan konsentrasi SO_4^{2-} tinggi dan konsentrasi Ca^{2+} rendah dan air formasi dengan konsentrasi SO_4^{2-} sangat rendah tetapi konsentrasi Ca^{2+} tinggi. Campuran air ini menyebabkan terbentuknya endapan CaSO_4 (Badr and Yassin, 2007).

Pembentukan kerak pada sistem perpipaan di industri maupun rumah tangga menimbulkan banyak permasalahan teknis dan ekonomis. Hal ini disebabkan karena kerak dapat menutupi atau menyumbat air yang mengalir dalam pipa dan

sekaligus menghambat proses perpindahan panas pada peralatan penukar panas. Sehingga, kerak yang terbentuk pada pipa-pipa akan memperkecil diameter dan menghambat aliran fluida pada sistem pipa tersebut.

Terganggunya aliran fluida menyebabkan suhu semakin naik dan tekanan semakin tinggi maka kemungkinan pipa akan pecah dan rusak (Patton, 1981). Adapun komponen-komponen kerak yang sering dijumpai pada peralatan industri yaitu, kalsium sulfat (CaSO_4), kalsium karbonat (CaCO_3 turunan dari kalsium bikarbonat), kalsium dan seng fosfat, kalsium fosfat, silika dengan konsentrasi tinggi, besi dioksida (senyawa yang disebabkan oleh kurangnya kontrol korosi atau alami berasal dari besi yang teroksidasi), besi fosfat (senyawa yang disebabkan karena pembentukan lapisan film dari inhibitor fosfat), mangan dioksida (mangan teroksidasi tingkat tinggi) magnesium silika, silika dan magnesium pada konsentrasi tinggi dengan pH tinggi, magnesium karbonat, magnesium dengan konsentrasi tinggi dan pH tinggi serta CO_2 tinggi (Lestari, 2008; Nunn, 1997).

Skema mekanisme pembentukan kerak yang dilengkapi parameter-parameter penting yang mengontrol setiap tahapan ditunjukkan pada gambar berikut



Gambar 2. Skema umum mekanisme pembentukan deposit kerak air (Salimin dan Gunandjar, 2007).

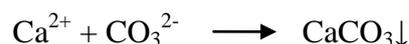
D. Faktor Pembentuk Kristal

Ukuran kristal yang terbentuk selama pengendapan, tergantung terutama pada dua faktor penting, yaitu laju pembentukan inti (nukleasi) dan laju pertumbuhan kristal. Laju pembentukan inti dapat dinyatakan dengan jumlah inti yang terbentuk dalam satuan waktu. Jika laju pembentukan inti tinggi, banyak sekali kristal yang akan terbentuk yang terdiri dari partikel-partikel kecil. Laju pembentukan inti tergantung pada derajat lewat jenuh dari larutan. Semakin tinggi derajat lewat jenuh maka semakin besar kemungkinan untuk membentuk inti baru sehingga akan semakin besar laju pembentukan inti. Laju pertumbuhan kristal merupakan faktor penting lainnya yang akan mempengaruhi ukuran kristal yang terbentuk selama pengendapan berlangsung. Semakin tinggi laju pertumbuhan maka akan kristal yang terbentuk akan besar. Laju pertumbuhan kristal juga tergantung pada derajat lewat jenuh (Svehla, 1990).

E. Kalsium Karbonat (CaCO₃)

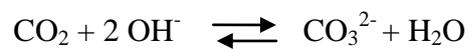
Kalsium karbonat (CaCO₃) merupakan suatu zat padat putih, tak berbau, tak berasa, terurai pada 825°C, tak beracun, larut dalam asam dengan melepas CO₂, dan dijumpai di alam sebagai kalsit, napal, aragonit, travertin, marmer, batu gamping, dan kapur, juga ditemukan bersama mineral dolomit (CaCO₃.MgCO₃). Benar-benar tidak larut dalam air (hanya beberapa bagian per juta), kristalnya berwujud rombik/rombohedral dan dimanfaatkan sebagai obat penawar asam, dalam pasta gigi, cat putih, pembersih, bahan pengisi kertas, semen, kaca, plastik, dan sebagainya.

Kalsium karbonat (CaCO₃) merupakan salah satu endapan penyusun kerak yang menjadi masalah serius pada sebagian besar proses industri yang melibatkan air garam (Amjad, 1995) dan pada operasi produksi minyak bumi (Halimatuddahlia, 2003). Kalsium karbonat (CaCO₃) dibuat dari reaksi CaCl₂ + Na₂CO₃ dalam air, atau melewati CO₂ melalui suspensi Ca(OH)₂ dalam air yang murni. Kalsium karbonat (CaCO₃) berupa endapan amorf putih terbentuk dari reaksi antara ion kalsium (Ca²⁺) dalam bentuk CaCl₂ dengan ion karbonat (CO₃²⁻) dalam bentuk Na₂CO₃ (Svehla, 1990).



Karbonat dari kalsium tidak larut dalam air dan hasil kali kelarutannya menurun dengan naiknya ukuran Ca²⁺ (Cotton dan Wilkinson, 1989).

Kelaurutan CaCO_3 yang sedikit dapat terbentuk jika larutan lewat jenuh dalam tempat pengolahannya terjadi kesetimbangan kimia dengan lingkungannya pada tekanan dan temperatur yang sebenarnya. Kesetimbangan CaCO_3 dapat diganggu dengan pengurangan gas CO_2 dari aliran selama proses produksi berlangsung. Ini akan mengakibatkan pengendapan sehingga terbentuk kerak. Pengendapan CaCO_3 dapat dihasilkan dari reaksi sebagai berikut :



(Zhang *et al.*, 2002).

F. Pengaruh Terbentuknya Kerak Kalsium Karbonat (CaCO_3)

Kerak kalsium karbonat (CaCO_3) yang sering dijumpai pada pipa-pipa peralatan industri dapat menimbulkan masalah-masalah seperti mengecilnya diameter pipa sehingga menghambat aliran fluida pada sistem pipa tersebut. Terganggunya aliran fluida menyebabkan suhu semakin naik dan tekanan semakin tinggi sehingga kemungkinan pipa akan pecah (Asnawati, 2001). Pada operasi produksi minyak bumi, pembentukan kerak dapat mengurangi produktivitas sumur akibat tersumbatnya penorasi, pompa, *valve*, dan *fitting* (Halimatuddahlia, 2003). Oleh karena itu, perlu dilakukan pencegahan pembentukan kerak untuk mengurangi atau menghilangkan kerak kalsium karbonat yang terdapat pada peralatan-peralatan industri.

G. Metode Pencegahan Terbentuknya Kerak CaCO₃

Beberapa metode yang digunakan untuk mencegah terbentuknya kerak kalsium karbonat pada peralatan-peralatan industri adalah sebagai berikut :

1. Pengendalian pH

Pengendalian pH dengan penginjeksian asam (asam sulfat atau asam klorida) telah lama diterapkan untuk mencegah pertumbuhan kerak oleh garam-garam kalsium, garam logam bivalen dan garam fosfat (Lestari dkk.,2004). Asam sulfat yang biasa digunakan pada metode ini akan bereaksi dengan ion karbonat yang ada di air menghasilkan H₂O dan CO₂ sehingga pembentukan kerak CaCO₃ dapat dicegah (Al-Deffeeri, 2006).



Kelarutan bahan pembentuk kerak biasanya meningkat pada pH yang lebih rendah. Namun pada pH 6,5 atau kurang, korosi pada baja, karbon, tembaga, dan paduan tembaga dengan cepat akan berlangsung sehingga pH efektif untuk mencegah pengendapan kerak hanyalah pada pH 7 sampai 7,5.

Oleh karena itu, suatu sistem otomatis penginjeksian asam diperlukan untuk mengendalikan pH secara tepat. Selain itu, asam sulfat dan asam klorida mempunyai tingkat bahaya yang cukup tinggi dalam penanganannya. Saat ini, penghambatan kerak dengan hanya penginjeksian asam semakin jarang digunakan (Lestari dkk., 2004).

2. Pelunakan dan Pembebasan Mineral Air

Untuk mencegah terjadinya kerak pada air yang mengandung kesadahan tinggi (± 250 ppm CaCO_3) perlu adanya pelunakan dengan menggunakan kapur dan soda abu (pengolahan kapur dingin). Masalah kerak tidak akan dijumpai jika yang digunakan adalah air bebas mineral karena seluruh garam-garam terlarut dapat dihilangkan. Oleh karena itu, pemakaian air bebas mineral merupakan metode yang tepat untuk menghambat kerak di dalam suatu sistem dengan pembebanan panas tinggi dimana pengolahan konvensional dengan bahan penghambat kerak tidak berhasil (Lestari dkk., 2004). Namun penggunaan air bebas mineral dalam industri-industri besar membutuhkan biaya yang cukup tinggi sehingga dapat menurunkan efisiensi kerja.

3. Penggunaan Inhibitor Kerak

Inhibitor kerak pada umumnya merupakan bahan kimia yang sengaja ditambahkan untuk mencegah atau menghentikan terbentuknya kerak bila ditambahkan dengan konsentrasi yang kecil ke dalam air (Halimatuddahlia, 2003). Prinsip kerja dari inhibitor kerak adalah pembentukan senyawa kompleks (kelat) antara inhibitor dengan unsur-unsur penyusun kerak. Senyawa kompleks yang terbentuk larut dalam air sehingga menutup kemungkinan pertumbuhan kristal yang besar dan mencegah kristal kerak untuk melekat pada permukaan pipa (Patton, 1981). Biasanya, penggunaan bahan kimia tambahan untuk mencegah pembentukan kerak didukung dengan penggunaan bola-bola spons untuk membersihkan secara

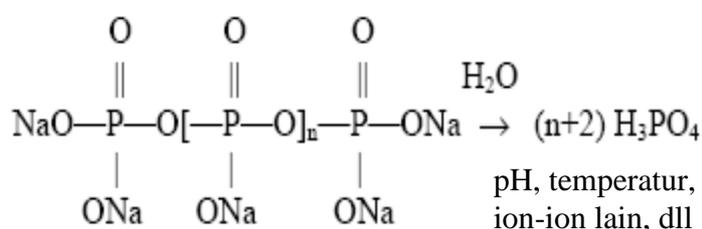
mekanis permukaan bagian dalam pipa. Syarat yang harus dimiliki senyawa kimia sebagai inhibitor kerak adalah sebagai berikut:

1. inhibitor kerak harus menunjukkan kestabilan termal yang cukup dan efektif untuk mencegah terbentuknya air sadah dari pembentukan kerak;
2. inhibitor kerak juga harus dapat merusak struktur kristal dan padatan tersuspensi lain yang mungkin akan terbentuk;
3. selain itu, inhibitor kerak juga harus memiliki tingkat keamanan yang tinggi dalam penggunaannya sehingga tidak menimbulkan efek samping yang berbahaya bagi lingkungan sekitar (Al-Deffeeri, 2006).

Pada umumnya inhibitor kerak yang digunakan di ladang-ladang minyak atau pada peralatan industri dibagi menjadi dua macam yaitu inhibitor kerak anorganik dan inhibitor kerak organik. Senyawa anorganik fosfat yang umum digunakan sebagai inhibitor adalah kondensat fosfat dan dehidrat fosfat. Pada dasarnya bahan-bahan kimia ini mengandung grup P-O-P dan cenderung untuk melekat pada permukaan kristal. Inhibitor kerak organik yang biasa digunakan adalah organofosfonat organofosfat ester dan polimer-polimer organik. Inhibitor kerak yang pernah digunakan yaitu polimer-polimer yang larut dalam air dan senyawa fosfonat (Asnawati, 2001).

Salah satu inhibitor kerak dari polimer-polimer yang larut dalam air yaitu polifosfat. Polifosfat merupakan inhibitor kerak yang murah namun keefektifannya terbatas. Keunggulan polifosfat sebagai inhibitor kerak kalsium karbonat

(CaCO₃) antara lain karena kemampuannya untuk menyerap pada permukaan kristal yang mikroskopik, menghambat pertumbuhan kristal pada batas konsentrasi rendah dan strukturnya yang mampu merusak padatan tersuspensi. Hal ini dapat mencegah pertumbuhan kristal lebih lanjut, atau setidaknya memperlambat proses pertumbuhan kerak. Namun, polifosfat memiliki kelemahan utama yaitu mudah terhidrolisis pada temperatur di atas 90°C menghasilkan ortofosfat.



Gambar 3. Reaksi hidrolisis polifosfat (Gill, 1999).

Reaksi di atas adalah reaksi hidrolisis polifosfat yang merupakan fungsi dari temperatur, pH, waktu, dan adanya ion-ion lain. Ortofosfat yang dihasilkan dapat menyebabkan menurunnya kemampuan untuk menghambat pertumbuhan kerak dan menyebabkan terbentuknya kerak baru dari presipitasi kalsium fosfat (Gill, 1999), sehingga penggunaan polifosfat sebagai inhibitor kerak hanya efektif pada temperatur rendah (Al-Deffeeri, 2006).

Fosfonat merupakan inhibitor yang sangat baik bila dibandingkan dengan polifosfat. Namun fosfonat masih memiliki kelemahan yaitu struktur fosfonat

yang monomerik sehingga tidak efektif jika digunakan sebagai *dispersing agents* (bahan pembantu untuk mendispersi) (Al-Deffeeri, 2006).

Penggunaan senyawa-senyawa anorganik (Zhang and Dawe, 2000), asam amino (Manoli *et al.*, 2003), polimer-polimer yang larut dalam air seperti poliaspartat (Donachy and Sikes, 1994), polifosfat dan senyawa-senyawa lain seperti fosfonat, karboksilat (Al-Deffeeri, 2006), dan sulfonat telah diketahui sangat efektif sebagai inhibitor endapan kalsium karbonat (CaCO_3) (He *et al.*, 1999).

H. Tanaman Pinang dan Kandungan di dalamnya

Pinang sirih (*Areca catechu* L), merupakan salah satu tanaman obat yang banyak dimanfaatkan untuk tujuan komersial karena memiliki nilai ekonomis yang tinggi dalam berbagai bidang, hanya belum banyak dikelola. Biji pinang mengandung 0,3 – 0,6 % alkaloid, seperti arekolin ($\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_2$), arekolidine, arekain, guvakolin, guvasine dan isoguvasine. Selain itu juga mengandung red tanin 15 %, lemak 14 %, kanji dan resin. Biji segar mengandung kira-kira 50 % lebih banyak alkaloid dibandingkan biji yang telah diproses (Sugianto, 2010). Tanin adalah salah satu senyawa yang terkandung dalam buah pinang yang kadarnya cukup tinggi. Tanin diperoleh dengan cara ekstraksi dengan pelarut air dan etanol karena tanin dapat larut dalam pelarut tersebut. Tanin merupakan senyawa yang sangat penting penggunaannya dalam bidang kesehatan dan bidang industri (Suryadi, 1984).



Gambar 4. Biji Pinang.

Klaifikasi Tanaman Pinang :

Regnum : Plantae
Divisi : Magnoliophyta
Kelas : Liliopsida
Ordo : Arecaceae
Genus : Areca
Spesies : *Areca catechu* L.

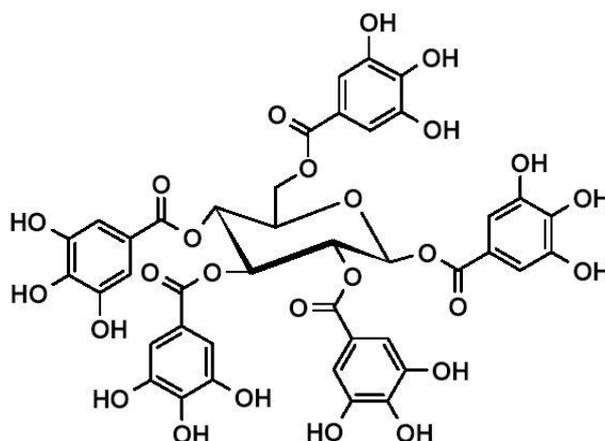
I. Komponen Kimia Biji Pinang

Biji buah pinang mengandung alkaloid, seperti arekolin ($C_8 H_{13} NO_2$), arekolidine, arekain, guvakolin, guvasine dan isoguvanine, tanin terkondensasi, tanin terhidrolisis, flavan, senyawa fenolik, asam galat, getah, lignin, minyak menguap dan tidak menguap, serta garam (Wang and Lee, 1996). Nonaka (1989) menyebutkan bahwa biji buah pinang mengandung proantosianidin, yaitu suatu

tanin terkondensasi yang termasuk dalam golongan flavonoid. Proantosianidin mempunyai efek antibakteri, antivirus, antikarsinogenik, anti-inflamasi, anti-alergi, dan vasodilatasi (Fine, 2000).

J. Asam Tanat

Asam tanat merupakan unsur dasar dalam zat warna kimia tanaman. Asam tanat banyak terdapat dalam kayu oak, walnut, mahogani, dan gambir. Asam tanat merupakan salah satu golongan tanin terhidrolisis dan termasuk asam lemah. Rumus kimia dari asam tanat adalah $C_{41}H_{32}O_{26}$. Pusat molekul dari asam tanat adalah glukosa, dimana gugus hidroksil dari karboksilat terestriifikasi dengan gugus asam galat. Ikatan ester dari asam tanat mudah mengalami hidrolisis dengan bantuan katalis asam, basa, enzim, dan air panas. Hidrolisis total dari asam tanat akan menghasilkan karboksilat dan asam galat (Hagerman, 2002).



Gambar 5. Struktur Asam Tanat (Hagerman, 2002).

K. Analisis Menggunakan Metode *Unseeded Experiment*, *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dan *Instrument Particle Size Analyzer* (PSA)

Pada penelitian ini dilakukan beberapa analisis terhadap kristal CaCO_3 yang terbentuk. Analisis tersebut meliputi analisis *unseeded experiment*, analisis morfologi permukaan kristal CaCO_3 menggunakan SEM, dan analisis distribusi ukuran partikel menggunakan PSA. Hal ini bertujuan untuk mengetahui seberapa efektif ekstrak biji pinang dalam menghambat pembentukan kerak CaCO_3 .

A. *Unseeded experiment*

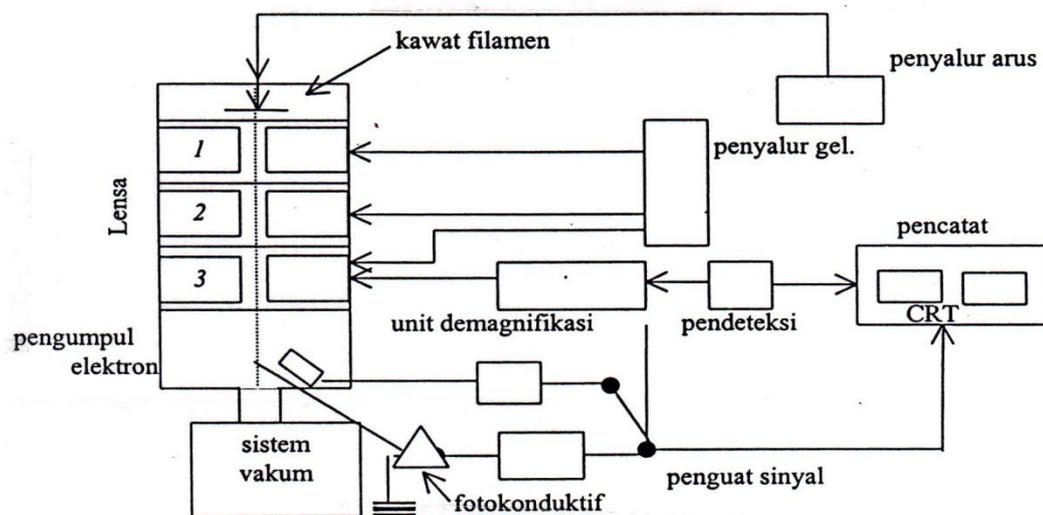
Unseeded Experiment merupakan salah satu metode pembentukan kristal dengan cara tanpa menambahkan bibit kristal ke dalam larutan pertumbuhan. Hal ini dilakukan untuk melihat laju pertumbuhan kerak kalsium karbonat setelah ditambahkan senyawa ekstrak biji pinang tanpa penambahan bibit kristal

2. Instrumentasi SEM

SEM adalah salah satu jenis mikroskop elektron yang dapat mengamati dan menganalisis karakteristik struktur mikro dari bahan padat yang konduktif maupun yang nonkonduktif. Sistem pencahayaan pada SEM menggunakan radiasi elektron yang mempunyai $\lambda = 200 - 0,1 \text{ \AA}$, daya pisah (resolusi) yang tinggi sekitar 5 nm sehingga dapat dicapai perbesaran hingga ± 100.000 kali dan menghasilkan gambar atau citra yang tampak seperti tiga dimensi karena mempunyai *depth of field* yang tinggi. Sehingga SEM mampu menghasilkan

gambar atau citra yang lebih baik dibandingkan dengan hasil mikroskop optik. Aplikasi mikroskop elektron ini tidak hanya terbatas pada analisis logam dan paduan di bidang metalurgi, melainkan dapat diaplikasikan di berbagai bidang lain, seperti farmasi, pertanian, biologi, kedokteran, dan industri bahan elektronika, komponen mesin serta pesawat terbang.

Pada prinsipnya mikroskop elektron dapat mengamati morfologi, struktur mikro, komposisi, dan distribusi unsur. Untuk menentukan komposisi unsur secara kualitatif dan kuantitatif perlu dirangkaikan satu perangkat alat EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectrometer*) atau WDS (*Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer*) (Handayani dkk., 1996).



Gambar 6. Skema Bagian SEM (Gabriel, 1985).

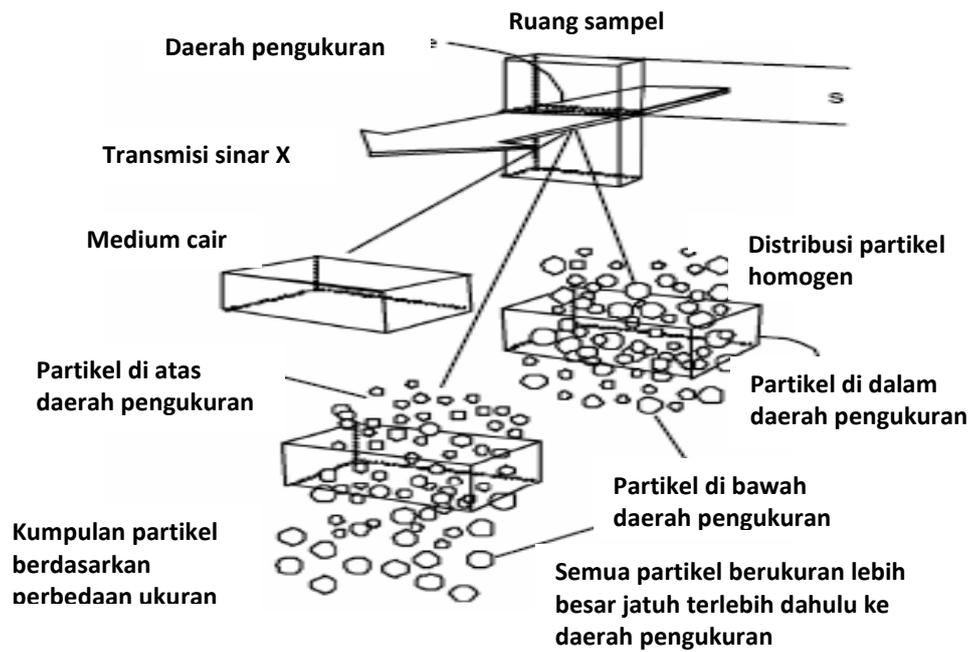
3. Instrumentasi PSA (Sedigraf)

Metode sedigraf digunakan untuk menentukan distribusi ukuran partikel yang secara luas sudah dipakai dalam berbagai aplikasi sejak tahun 1967. Instrumentasi ini sudah melalui pembuktian dalam kecepatan, kemampuan penanganan sampel, dan reduksi data dan presentasi sejak diperkenalkan. Dasar metode analisis, pengukuran partikel dengan mengukur kecepatan dan penentuan fraksinasi massa dengan kerelatifan absorpsi sinar-X pada energi yang rendah. Sedigraf menggunakan sinar-X sebagai tanda horizontal tipis untuk mengukur konsentrasi partikel massa secara langsung dalam medium cairan. Ini dilakukan pada pengukuran pertama intensitas massa, I_{\max} dari garis dasar atau keterangan atau informasi yang ditransmisikan sinar-X yang sudah diproyeksikan melalui medium cairan sebelum pengenalan sampel. Sebagai sirkulasi cairan yang berkelanjutan, sampel berupa padatan dimasukkan ke wadah cairan dan dicampur sampai penyebaran aliran suspensi sampel berupa padatan homogen dan penyebaran cairan dipompa melalui sel.

Sampel berupa padatan lebih banyak mengabsorpsi sinar-X daripada cairan, oleh karena itu transmisi sinar-X dikurangi. Sejak pencampuran suspensi yang homogen, intensitas diasumsikan sebagai nilai konstan, I_{\min} , untuk transmisi sinar-X dalam skala pengurangan yang penuh.

Aliran pencampuran dihentikan dan penyebaran yang homogen dimulai untuk menyelesaikan penentuan transmisi intensitas sinar-X yang dimonitor pada *depth* - s. Selama proses sedimentasi, partikel yang besar menempati tempat pertama di bawah zona pengukuran dan pada akhirnya, semua partikel menempati level ini

dan yang tertinggal hanya cairan yang bersih. Semakin banyak partikel besar yang menempati di bawah zona pengukuran dan tidak digantikan dengan ukuran partikel yang sama yang menempati dari atas, maka pelemahan sinar-X berkurang (Webb, 2002).



Gambar 7. Diagram proses fraksinasi massa dalam sedigraf (Webb, 2002).